

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
11. März 2004 (11.03.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/020499 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C08G 65/26,
65/20

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGE-
SELLSCHAFT; 67056 Ludwigshafen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2003/008406

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(22) Internationales Anmeldedatum:
30. Juli 2003 (30.07.2003)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
102 39 947.6 30. August 2002 (30.08.2002) DE

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Anmelder (*für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US*): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (*nur für US*): HAUBNER, Martin [DE/DE]; Jenaer Str. 10, 69124 Eppelheim (DE). PINKOS, Rolf [DE/DE]; Birkental 3a, 67098 Bad Dürkheim (DE). WECK, Alexander [DE/DE]; Buttstaedter Str. 9, 67251 Freinsheim (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

53886
090411

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING TETRAHYDROFURANE COPOLYMERS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON TETRAHYDROFURAN-COPOLYMEREN

(57) Abstract: The invention relates to a method for the single-stage production of polyoxylalkylene glycols by the copolymerisation of tetrahydrofuran and alpha, omega diols in the presence of a heteropoly acid and a hydrocarbon. The invention is characterised in that a mixture of water and said hydrocarbon is eliminated by distillation from the copolymerisation.

(57) Zusammenfassung: Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxylalkylenglykolen durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran und alpha,omega-Diolen in Gegenwart einer Heteropolysäure und eines Kohlenwasserstoffs, dadurch gekennzeichnet, dass Wasser im Gemisch mit diesem Kohlenwasserstoff aus der Copolymerisation abdestilliert wird.

WO 2004/020499 A1

Ha

Verfahren zur Herstellung von Tetrahydrofuran-Copolymeren

Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues Verfahren zur Herstellung von Polyoxyalkylenglykolen (Polyalkylenetherglykolen) durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran und alpha,omega-Diolen in Gegenwart von Heteropolysäuren und Kohlenwasserstoffen, bei dem Wasser direkt aus der Copolymerisation als Gemisch des Kohlenwasserstoffs entfernt wird.

Polyoxyalkylenglykole sind wichtige Ausgangsstoffe für die Herstellung von elastischen Fasern, elastischen Konstruktionswerkstoffen und Beschichtungen. Man stellt sie durch Polymerisation von Tetrahydrofuran (im folgenden als "THF" bezeichnet) oder durch Copolymerisation von THF mit Oxiranen wie Ethylenoxid oder Propylenoxid oder mit alpha,omega-Diolen in Gegenwart kationischer Katalysatoren her. Es ist beispielsweise aus EP-A 126 471 bekannt als Katalysatoren Heteropolysäuren zu verwenden. Durch dieses Verfahren werden Polyalkylenetherglykole einstufig zugänglich, während man nach anderen Verfahren zunächst die Ester der Polyoxyalkylenglykole erhält, die vor ihrer Verwendung auf dem Gebiet der Polymeren noch zu den Polyoxyalkylenglykolen hydrolysiert werden müssen.

Bei der Copolymerisation von THF mit alpha, omega-Diolen wird Reaktionswasser frei. Zudem enthalten die kommerziell erhältlichen Heteropolysäuren 10 bis 40 Mol Kristallwasser pro Mol Heteropolysäure. Da Wasser zum einen die Katalysatoraktivität negativ beeinflusst und zum anderen als Kettenabbruchsreagenzien (sogenanntes "Telogen") wirkt, ist es notwendig das Reaktionswasser sowie das Kristallwasser aus der Copolymerisation zu entfernen.

Ein diskontinuierliches Verfahren zur Herstellung von THF-Copolymeren mit alpha,omega-Diolen in Gegenwart einer Heteropolysäure, bei dem Wasser entfernt wird, ist aus der JP-A 10-87811 bekannt. Aus dem Polymerisationsreaktor wird dabei kontinuierlich ein Teil der Copolymerisationslösung entnommen und einem Verfahren zur Wasserabtrennung unterworfen. Hierfür wird zunächst in einem Dekanter eine Phasentrennung bewirkt und die katalysatorhaltige untere Phase in den Polymerisationsreaktor rückgeführt. Die erhaltene obere Phase wird in eine Destillationseinheit geleitet, in der die Leichtsieder abgetrennt werden. Der Sumpfaustrag, hauptsächlich Copolymere, wird in die Copolymerisation rückgeführt. Das Leichtsiedergemisch wird mit geeigneten Adsorptions-

mittel getrocknet und ebenfalls in die Polymerisation rückgeführt.

Diese diskontinuierliche Polymerisationsstufe ist sehr umständlich, aber auch aufwendig und kostenintensiv, da zu Erreichung eines stationären Zustands drei Rückführungen (Katalysatorrückführung, Präpolymerrückführung aus der Verdampfung und Lösungsmittelrückführung) notwendig werden. Dadurch ist eine hohe Anzahl an Apparaten notwendig.

10 Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zu Grunde, die Copolymerisation von THF mit alpha,omega-Diolen in Gegenwart von Heteropolysäuren einfacher und wirtschaftlicher zu gestalten. Insbesondere sollte eine Möglichkeit gefunden werden, Polyoxalkylenglykole mit enger Molekulargewichtsverteilung kontinuierlich herzustellen. Das neue Verfahren sollte Polyoxalkylenglykole mit Einbauraten des Diol-Comonomers von 14 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Copolymer ermöglichen. Die Polyoxalkylenglykole sollten zudem niedrige Farbzahlen und eine geringe Restverunreinigung an Heteropolysäure-Katalysator oder dessen Folgeprodukten aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun ein Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxalkylenglykolen durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran (THF) und alpha,omega-Diolen in Gegenwart einer Heteropolysäure und eines Kohlenwasserstoffs gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, dass Wasser im Gemisch mit diesem Kohlenwasserstoff aus der Copolymerisation abdestilliert wird. Unter Gemisch wird dabei in dieser Anmeldung neben üblichen nicht-azeotropen Gemischen ein Kohlenwasserstoff-Wasser-Azeotrop verstanden.

Die verwendeten Kohlenwasserstoffe sollen zur Azeotropbildung mit Wasser geeignet sein. Als Kohlenwasserstoff werden zum Beispiel aliphatische oder cycloaliphatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 12 C-Atomen oder aromatische Kohlenwasserstoffe mit 6 bis 10 C-Atomen oder deren Gemische eingesetzt. Im einzelnen sein z.B. Pentan, Hexan, Heptan, Octan, Decan, Cyclopentan, Cyclohexan, Benzol, Toluol, Xylol oder Naphthalin genannt, von denen Pentan, Cyclopentan und Octan bevorzugt sind und Pentan besonders bevorzugt ist.

Die Kohlenwasserstoffe werden dem Frischzulauf der Copolymerisation in einer Menge von 1×10^{-4} Gew.-% (entsprechend 1 ppm) bis 30 Gew.-%, bezogen auf den Frischzulauf aus alpha, omega-Diol und THF, bevorzugt 1 ppm bis 16 Gew.-%, besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, zugegeben. Es ist jedoch auch möglich, den Kohlenwasserstoff in den Kopf der Destillationskolonne zur Abtrennung des

Gemisches aus Kohlenwasserstoff und Wasser einzuleiten. Über die Gesamtmenge an Wasser, die aus der Copolymerisation ausgeschleust wird, kann das jeweilige Molgewicht eingestellt werden. Im allgemeinen bindet 1 Mol Heteropolysäure 10 bis 40 Moleküle Wasser
5 durch koordinative Bindung. Die als Katalysatoren verwendeten Heteropolysäuren sollten etwa 1 bis 10 Moleküle Wasser pro Molekül Heteropolysäure enthalten. Zudem wird durch die Copolymerisation mit den als Comonomer verwendeten alpha,omega-Diolen Wasser frei. Je höher der Wassergehalt der Copolymerisation
10 onslösung ist, desto niedriger ist das Molekulargewicht des erhaltenen Copolymerisats.

Unter der Bezeichnung "mittleres Molekulargewicht" oder "mittlere Molmasse" wird in dieser Anmeldung das Zahlenmittel M_n des Molekulargewichts der im gebildeten Polymerisat enthaltenen Polymeren
15 verstanden.

Als Comonomer werden alpha,omega-Diole wie zum Beispiel C_2 - bis C_{10} -Alkandiole wie Ethylenglykol, Propylenglykol, 1,3-Propandiol,
20 1,3-Butandiol, 2-Methylbutandiol, 1,4-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 3-Methyl-1,5-Pentandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, niedermolekulare THF-Copolymere mit den hier genannten alpha, omega-Diolen mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis
25 600 Dalton oder deren Gemische eingesetzt. Bevorzugt werden als Comonomere niedermolekulare Comonomere mit einem mittleren Molekulargewicht von 200 bis 600 Dalton und Neopentylglykol, besonders bevorzugt Neopentylglykol eingesetzt.

30 Es können auch Gemische aus Tetrahydrofuran, 1,4-Butandiol und 2-Methylbutandiol eingesetzt werden, wobei der Anteil an 2-Methylbutandiol an derartigen Gemischen zwischen 100 ppm und 60 Gew.-%, bezogen auf das Gemisch betragen kann.

35 Es werden erfindungsgemäß 1 bis 60 Gew.-% des alpha,omega-Diols bezogen auf das eingesetzt Tetrahydrofuran, bevorzugt 2 bis 40 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 20 Gew.-% in die Copolymerisation eingesetzt.

40 Die Copolymerisation des THF mit alpha, omega-Diolen in Gegenwart von Heteropolysäuren als Katalysatoren erfolgt in an sich bekannter Weise, wie sie zum Beispiel in EP-A 126 471 beschrieben ist.

Heteropolysäuren, die erfindungsgemäß verwendet werden, sind an-
45 organische Polysäuren, die im Gegensatz zu Isopolysäuren mindestens zwei verschiedene Zentralatome besitzen. Heteropolysäuren entstehen aus jeweils schwachen mehrbasigen Sauerstoffsäuren

eines Metalles, wie Chrom, Molybdän, Vanadium und Wolfram sowie eines Nichtmetalles, wie Arsen, Jod, Phosphor, Selen, Silizium, Bor und Tellur als partielle gemischte Anhydride. Als Beispiele seine die Dodecawolframphosphorsäure $H_3(PW_{12}O_{40})$ oder die Decamolybdophosphorsäure $H_3(PMo_{12}O_{40})$ genannt. Die Heteropolysäuren können als zweites Zentralatom auch Aktionoide oder Lanthanoide enthalten (s.Z. Chemie 17 (1977), Seiten 353 bis 357 bzw. 19 (1979), 308). Die Heteropolysäuren können allgemein durch die Formel $H_{8-n}(Y^nM_{19}O_{40})$ mit n = Wertigkeit des Elementes Y (z.B. Bor, Silizium, Zink) beschrieben werden (s. auch Heteropoly- und Isopolyoxomtalates, Berlin; Springer 1983). Für das erfindungsgemäße Verfahren sind als Katalysatoren Phosphorwolframsäure, Phosphormolybdänsäure, Siliziummolybdänsäure und Siliziumwolframsäure besonders gut geeignet.

15 Die als Katalysatoren verwendeten Heteropolysäuren können sowohl getrocknet (1 bis 10 Mol Wasser/Mol Heteropolysäure) oder ungetrocknet (10 bis 40 Mol Wasser/Heteropolysäure) in der Copolymerisation verwendet werden.

20 Das im Copolymerisationsreaktor vorhandene Wasser, bei dem es sich zum Teil um Kristallwasser aus der Heteropolysäure und zum Teil um während der Reaktion entstandenes Wasser handelt, wird als Gemisch des mit dem Frischzulauf zugesetzten Kohlenwasser-
25 stoffs mit Wasser bei einer Temperatur von 40° bis 120°C, besonders bevorzugt von 50 bis 70°C und einem Druck von 150 mbar bis 2 bar, bevorzugt 230 mbar mit Hilfe einer üblichen Destillations-
einrichtung direkt aus der Copolymerisation, das heißt aus dem Copolymerisationsreaktor ohne zwischengeschaltete Aufarbeitungsschritte wie Phasentrennungen, abgetrennt.

Der entstehende Brüden wird bevorzugt in einem Oberflächenkondensator niedergeschlagen; jedoch sind auch Quench und Einspritzkondensatoren möglich. Das anfallende Kondensat wird zur
35 Auskreisung des Wassers der Lösemittelaufarbeitung zugeführt. Besonders günstig ist eine teilweise Rückführung des Kondensats in den Reaktor, d.h. eine Abführung der Reaktionswärme mittels Siedekühlung. Zur Erreichung möglichst hoher Wassergehalte im abziehenden Kondensat kann zwischen Reaktor und Kondensator noch
40 eine mehrstufige, mit dem Rückführkondensat als Rücklauf beaufschlagte Gegenstrom-Rektifikationskolonne eingefügt sein.

In einer weiteren Ausführungsform wird gleichzeitig mit dem Gemisch des in die Copolymerisation eingesetzten Kohlenwasser-
45 stoffs mit Wasser THF abdestilliert, welches abhängig vom Kohlenwasserstoff ein ternäres Azeotrop bilden kann.

Der im Gemisch mit Wasser abdestillierte Kohlenwasserstoff oder die Gemische von Wasser und Kohlenwasserstoff mit Tetrahydrofuran können mit einem geeigneten festen Adsorptionsmittel, beispielsweise an Molekularsiebe getrocknet und erneut in die Copolymerisation zurückgeführt werden. Auch eine Phasentrennung in eine wässrige Phase und den Kohlenwasserstoff ist denkbar. Die wässrige Phase enthält bis 5 Gew.-% an THF, bevorzugt < 1 Gew.-%. Ferner enthält sie in Konzentrationen < 1 Gew.-% den jeweiligen Kohlenwasserstoff. THF und der Kohlenwasserstoff können durch destillative Aufarbeitung der wässrigen Phase zurückgewonnen werden und zurückgeführt werden. Die wässrige Phase kann jedoch auch verworfen werden.

Die nach dem Abtrennen des Kohlenwasserstoff/Wasser-Gemisches verbliebene Copolymerisationslösung wird bevorzugt in einen Phasenscheider überführt. Durch Zugabe von weiteren Mengen an Kohlenwasserstoff trennt man die Heteropolysäure aus der Produktphase ab. Dieses an sich, beispielsweise aus EP-A 181 621 bekannte Verfahren führt zur Nachfällung der Heteropolysäure aus der organischen Phase. Als Kohlenwasserstoff wird bevorzugt der bereits in die Copolymerisation eingesetzte Kohlenwasserstoff verwendet.

Die Katalysatorphase verbleibt bei kontinuierlicher Fahrweise in der Reaktionsapparatur und wird entsprechend den Katalysatorverlusten, die durch den Austrag geringer Katalysatormengen mit der produkthaltigen Oberphase entstehen, laufend durch Zufuhr neuen und/oder gegebenenfalls durch die Rückführung des ausgetragenen Katalysators ergänzt.

Die obere Phase enthält die Hauptmenge des Copolymerisats und THF sowie geringe Restmengen an Heteropolysäure oder deren Folgeprodukten. Deren Anteil übersteigt in der Regel 0,03 Gew.-%, bezogen auf den Copolymerisationsaustrag, nicht. Dennoch wurde erkannt, dass diese Restmengen des Katalysators und seiner Folgeprodukte abgetrennt werden müssen, da sie die Eigenschaften der Copolymere zu deren Weiterverarbeitung nachteilig beeinflussen.

Die destillative Abtrennung des THF's vom Copolymerisat kann vor oder nach der Abtrennung der Katalysator-Anteile und/oder Katalysatorfolgeprodukte durch Filtration, wie zum Beispiel Ultrafiltration, Adsorption an festen Adsorptionsmitteln und/oder mit Hilfe von Ionentauschern erfolgen, wobei Filtration und Adsorption an festen Adsorptionsmitteln bevorzugt ist. Bevorzugt erfolgt die Filtration ohne vorherige Abtrennung des THF's durch Destillation.

Die Adsorption an den genannten festen Adsorptionsmittel kann auch mit einer Neutralisation des Polymerisationsaustrags durch Basen kombiniert werden. Als Basen kommen z.B. die Hydroxide und Carbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle in Betracht.

5

Die Adsorption erfolgt bevorzugt an Aktivkohle und/oder Metalloxiden und/oder Ionentauschern bei Temperaturen von 10 bis 75°C, bevorzugt bei 20°C bis 70°C. Besonders bevorzugt erfolgt die Abtrennung in Aufarbeitungsstufe a) an Ionenaustauschern und/oder Aktivkohle. Als Metalloxide finden bevorzugt Natriumhydroxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Lanthanoxid und/oder Calciumoxid Verwendung.

15 Geeignete Aktivkohle kann beispielsweise von der Firma Merck, Darmstadt oder in Form des Handelsproduktes Aktivkohle Typ CPG UF 8x30 von der Firma Chemviron Carbon bezogen werden.

Geeignete Ionentauscher sind beispielsweise Anionentauscher wie das Handelsprodukt Lewatit MP 600®, der von der Firma Bayer AG, 20 Leverkusen, bezogen werden kann, gemischte Ionentauscher wie zum Beispiel das Handelsprodukt Serdolit®, das von der Firma Serva, Heidelberg bezogen werden kann, oder Molekularsiebe mit Porengrößen von 3 bis 10 Å.

25 Die erfindungsgemäße Abtrennung der Katalysator-Anteile und/oder Katalysatorfolgeprodukte durch Adsorption an festen Adsorptionsmitteln wird bevorzugt im Festbett bei einer Belastung von im allgemeinen 0,2 bis 5 kg/l*h, insbesondere 0,4 bis 4 kg/l*h (kg Polymerisationsaustrag pro 1 Adsorptionsmittel pro 30 Stunde), verwendet.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann sowohl kontinuierlich als auch diskontinuierlich als auch in semi-batch-Fahrweise ausgeführt werden. Unter semi-batch-Fahrweise oder halbkontinuierlicher Fahrweise wird dabei verstanden, dass die Heteropolysäure 35 mit 20 bis 50 Gew.-% der anderen Edukte vorgelegt wird. Im Verlauf der Reaktionszeit wird der verbleibende Rest der Edukte dann zudosiert. Für die kontinuierliche und diskontinuierliche Fahrweise wird zweckmäßigerweise die Heteropolysäure in Mengen von 10 40 bis 300 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 50 bis 150 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der verwendeten Monomeren (THF und alpha,omega-Diole), eingesetzt. Es ist auch möglich größere Mengen an Heteropolysäure zum Reaktionsgemisch zu geben.

45 Die Heteropolysäure kann in fester Form der Umsetzung zugeführt werden, worauf sie durch das Inkontaktbringen mit den weiteren Reaktanten nach und nach unter Ausbildung der flüssigen

Katalysatorphase solvatisiert wird. Man kann auch so verfahren, dass man die feste Heteropolysäure mit dem zu verwendenden alpha,omega Diol und/oder dem THF anmaischet und die dabei erhaltene Katalysatorlösung als flüssige Katalysatorphase in den Reaktor leitet. Dabei kann sowohl die Katalysatorphase als auch das monomere Ausgangsmaterial im Reaktor vorgelegt werden. Es können aber auch beide Komponenten gleichzeitig in den Reaktor eingeleitet werden.

- 10 Bei kontinuierlicher Fahrweise wird frisches Monomer üblicherweise über eine Füllstandsregelung gesteuert in den Reaktor eindosiert. Zweckmäßigerweise wird frisches Monomer in dem Maße zugeführt, wie Produkt und nicht umgesetztes Monomer aus der Reaktionsapparatur ausgetragen werden. Auf diese Weise kann auch
- 15 die Verweilzeit, mithin die Polymerisationszeit, gesteuert werden, womit ein weiteres Mittel zur Beeinflussung und Einstellung des mittleren Molekulargewichts des entstehenden Polymeren zur Verfügung steht. Im allgemeinen wird die Copolymerisation in Abhängigkeit von der Katalysatormenge und der Reaktionstemperatur
- 20 beim chargenweisen Verfahren während eines Zeitraums von 0,5 bis 70 Stunden, vorzugsweise von 5 bis 50 Stunden und besonders bevorzugt von 10 bis 40 Stunden durchgeführt. Beim kontinuierlichen Verfahren werden üblicherweise Verweilzeiten von 1 bis 50 und vorzugsweise von 10 bis 40 Stunden eingestellt. Zu Beginn
- 25 einer kontinuierlichen Umsetzung benötigt das beschriebene Reaktionssystem eine gewisse Zeit bis sich ein stationäres Gleichgewicht eingestellt hat und während der es vorteilhaft sein kann, den Reaktorauslass geschlossen zu halten, also keine Produktlösung aus der Reaktionsapparatur auszutragen.
- 30 Die Copolymerisation wird üblicherweise bei Temperaturen von 20 bis 100°C, vorzugsweise bei 30 bis 80°C vorgenommen. Vorteilhaft wird dabei unter Atmosphärendruck gearbeitet, die Umsetzung unter Druck, vornehmlich unter dem Eigendruck des Reaktionssystems,
- 35 kann sich aber gleichfalls als zweckmäßig und vorteilhaft erweisen.

Die Reaktoren sollten sowohl bei der chargenweisen, der semi-batch-Fahrweise als auch bei der kontinuierlichen Verfahrensweise

40 mit leistungsfähigen Mischeinrichtungen, beispielsweise Rührwerken, ausgestattet sein.

Als Reaktor sind alle dem Fachmann bekannten Flüssigreaktoren mit inerter oder/und externer freier Flüssigkeitsoberfläche zur notwendigen Abdampfung der wasserhaltigen Brüden, bei denen in der Flüssigkeit genügend hohe Scherkräfte zur Suspendierung der

45 Katalysatorphase in der homogenen Monomer/Polymerphase erreicht

werden, geeignet (Rührkessel, Umlaufreaktoren, Strahlschlaufe, pulsierende Einbauten). Eine besonders günstige Bauart ist die Ausführung als Strahlschlaufe, da hier die notwendige Temperierung des Reaktors auf einfache Weise in den Flüssigumlaufstrom integriert werden kann. Aus der Reaktionsmischung wird kontinuierlich oder diskontinuierlich das wasserhaltige Gemisch des Kohlenwasserstoffs abgedampft und der Wassergehalt des Reaktorinhaltes so auf reaktionstechnisch günstige Werte eingestellt.

10 Das erfindungsgemäße Verfahren wird vorteilhaft unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt, wobei beliebige Inertgase, wie Stickstoff oder Argon, verwendet werden können. Die Reaktanten werden vor ihrer Verwendung von gegebenenfalls darin enthaltenem Wasser und Peroxiden befreit.

15 Bevorzugt wird jedoch die kontinuierliche Verfahrensweise angewandt. Dabei kann die Umsetzung in herkömmlichen, für kontinuierliche Verfahren geeigneten Reaktoren oder Reaktorarrangements, beispielsweise in Rohrreaktoren, welche mit Innenausbauten ausgestattet sind, die eine gute Durchmischung der emulsionsartigen Copolymerisationsansatzes gewährleisten oder aber auch in Rührkesselkaskaden ausgeführt werden.

25 Unter einem emulsionsartigen Copolymerisationsansatz versteht man einen bei Wassergehalten von 2 bis 10 mol Wasser/pro Mol Heteropolysäure.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren können Polyoxyalkylenglykole, insbesondere Copolymere von THF und Neopentylglykol, wirtschaftlich und in guter Ausbeute, selektiv und mit einer engen Molekulargewichtsverteilung sowie in reiner Form mit niedrigen Farbzahlen erhalten werden. Die Copolymere weisen Einbaugraden des alpha,omega-Diol-Comonomers von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Copolymer, und mittlere Molekulargewichte M_n von 600 bis 6000 auf.

35 Die erfindungsgemäß herstellbaren Polyoxyalkylenglykole finden beispielsweise zur Herstellung spezieller Polyurethane, die als hochelastische Verbundwerkstoffe geeignet sind. Ein Polyurethanpolymer, welches die erfindungsgemäß herstellbaren Copolymere beinhaltet, weist eine hohe Verlängerung nach dem Bruch, eine geringe Spannungsänderung bei Verlängerung, einen geringen Hystereseverlust beim Ausdehnen und Zusammenziehen sowie eine hohe Elastizität auch bei extremer Kälte auf.

Beispiele

Bestimmung des W-Gehalts im Polymerisationsaustrag (Kationenanalyse per Atomabsorptionsspektroskopie AS)

5

Ca. 1 g der Probenlösung wird einem Aufschlußverfahren unterzogen, bei dem die Probe zunächst mit konzentrierter Schwefelsäure behandelt wird. Nach Abrauchen der Mineralsäuren bleibt das W in salzsaurer Lösung zurück. In dieser Lösung wird der Wolframgehalt
10 durch Massenspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-MS) bestimmt.

Bestimmung der Farbzahl

15 Die vom Lösungsmittel befreiten Polymer werden unbehandelt in einem Flüssigkeitsfarbmeßgerät LICO 200 der Fa. Dr. Lange vermessen. Es werden Präzisionsküvetten Typ Nr. 100-QS (Schichtdicke 50 mm, Fa. Helma) verwendet.

20 Bestimmung der OH-Zahl

Unter der Hydroxylzahl wird diejenige Menge an Kaliumhydroxid in mg verstanden, die der bei der Acetylierung von 1 g Substanz gebundenen Menge Essigsäure äquivalent ist.

25

Die Hydroxylzahl wird bestimmt durch die Veresterung der vorhandenen Hydroxylgruppen mit einem Überschuß an Essigsäureanhydrid. Nach der Umsetzung wird das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser hydrolysiert und als Essigsäure mit Natronlauge zurück-

30 titriert.

Bestimmung Copolymerisationsverhältnis

Das Copolymerisationsverhältnis wurde mit ^1H -NMR mit einem Gerät
35 der Fa. Bruker, Gerätetyp: dpx 400; 400 MHz, Log. Standard: Tetramethylsilan (TMS) unter Verwendung des Lösungsmittels CDCl_3 bestimmt.

Beispiel 1

40

In einem 20 l doppelwandigen Reaktor mit einer Magnetrührvorrichtung wurde ein Gemisch aus 5060 g THF und 440 g Neopentylglykol zu einer homogenen Lösung verrührt. Dazu wurden unter Rühren
4125 g einer hydratisierten Dodecaphosphorwolframsäure (H_3PO_4
45 * x H_2O mit x = 4-7) gegeben. Die Temperatur des Heizmediums (Öl) wurde auf 95°C eingestellt und die Emulsion 5 h diskontinuierlich gerührt. Im Anschluss wurden 200 g/h eines Gemisches aus Neopen-

10

tylglykol/THF/n-Pentan, welches zu 8 Teilen aus NPG, zu 3 Teilen aus Pentan und zum Rest aus THF besteht, kontinuierlich in das Reaktionsgefäß gegeben. Die Reaktionstemperatur wird auf 63 - 64°C gehalten. Das dabei abdampfende THF/Pentan/Wassergemisch wurde 5 kondensiert und der Aufarbeitung zugeführt.

Der kontinuierlich erhaltene Reaktionsaustrag des Polymerisationsreaktors wurde in einem Aufarbeitungsgefäß mit 250 g Pentan versetzt und es wurde eine Phasentrennung herbeigeführt. Die 10 schwere, wässrige Phase wurde in das Polymerisationsgefäß zurückgefahren. Die obere Phase wurde bei 20°C über Aktivkohle (Chemviron Carbon; Typ CPG UF 8 x 30) geleitet, die in einem 2,5 l-Behälter als Festbett angeordnet war.

15 450 g/h des mit Aktivkohle behandelten Reaktionsaustrages und 210 g/h des aus der Reaktion abgedampften Kondensates (Gew.-%: 97 THF, 0,2 Pentan, 1,9 Wasser) wurden auf Stufe 7 einer mit 30 theoretischen Stufen ausgestatteten, bei 1,2 bar betriebenen Gegenstromrektifikationskolonne gefahren und dort unter einem 20 Rücklauf von 1105 g/h (Gew.-%: 0,1 THF, 1 Wasser, 98,8 Pentan) in einen Brüdenstrom von 1210 g/h (Gew.-%: 98,3 Pentan, 0,09 THF, 1,5 Wasser) und einen Sumpfstrom von 553 g/h (Gew.-%: 70 THF, 7,3 Neopentylglykol, 22,5 Copolymer, 0,1 Pentan) aufgetrennt. Der Kopfstrom wurde kondensiert, wobei sich zwei flüssige Phasen bilden. 25 Die Wasserphase wurde teilweise ausgeschleust (57,3 g/h, Pentan und THF nur in Spuren enthalten). Die restliche Wasserphase und ein Teil der organischen Phase wurde als Rücklauf auf die Kolonne gegeben. Pentan-Verluste wurden in einem Rückpentanstrom zu Reaktion und Phasenscheidung ergänzt. Zur Einstellung 30 des Wassergehaltes in Reaktion oder Phasenscheidung wurde in den Rück-Pentan-Strom ggf. ein Teil der Wasserphase eingeleitet.

Aus dem Sumpfaustrag der Kolonne wurde zunächst bei 1,2 bar und 75°C das THF einstufig abgedampft und in die Reaktion zurückgefahren. 35 ren und dann bei 15 mbar und 170°C das NPG ebenfalls einstufig abgedampft und in die Reaktion zurückgefahren.

Es wurde ein Copolymeres mit einer OH-Zahl von 58 mg KOH/g, das eine Farbzahl von 10 APHA und einen W-Gehalt von < 1 ppm auf- 40 weist, erhalten.

Die Einbaurrate an NPG betrug 18 Gewichtsteile.

Beispiel 2: Diskontinuierliche Prozessführung

Der Reaktionsapparat besteht aus einer Destillationsvorrichtung, die eine 50 cm Destillationskolonne, einen Kondensator und Rückflussventile aufweist, und einem heizbaren 10 l Reaktor.

In dem Reaktor werden 765 g Neopentylglykol und 1875 g THF gegeben und zu einer homogenen Lösung verrührt. Dazu wurde 1500 g hydratisierte Dodecaphosphorwolframsäure ($\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{ Wo}_3 \cdot x \text{ H}_2\text{O}$ mit $x = 4-7$, Fa. Aldrich) unter Rühren hinzugegeben. Die Temperatur des Heizmediums wurde auf 95°C eingestellt. Nachdem Temperatur der Reaktionslösung 70°C erreicht hatte, wurde die emulsionsartige Lösung 5 Stunden lang unter Rückfluss gehalten.

Danach wurden 50 ml Pentan über den Kopf der Destillationskolonne zugegeben. Das während der Reaktion freiwerdende Wasser wurde zusammen mit THF abdestilliert. In der Kolonne bildete sich ein Pentan / Wassergemisch, welches am Kopf der Kolonne die Azeotropzusammensetzung besaß. Der Kopfstrom wurde kondensiert. Es bildete sich ein Zwei-Phasengemisch, wobei die obere organische Phase wieder in die Kolonne zurückgefahren wurde. Die Reaktionszeit betrug 24 h. 122 g Wasser wurden abdestilliert.

Nach der Reaktion wurde die getrennte Lösungsphase (2700 g) entnommen. 1300 g Katalysatorphase blieben danach zurück. Die Lösungsphase wurde analog Beispiel 1 aufgearbeitet. Der OH-Wert des Copolymers wurde bestimmt. Das Molekulargewicht des Polymers betrug 1929. Das Copolymerisationsverhältnis von Neopentylglykol wurde mittel $^1\text{H-NMR}$ bestimmt und betrug 34,5 Mol.-%.

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Verfahren zur einstufigen Herstellung von Polyoxylalkylengly-
5 kolen durch Copolymerisation von Tetrahydrofuran und alpha,
omega-Diolen in Gegenwart einer Heteropolysäure und eines
Kohlenwasserstoffs, dadurch gekennzeichnet, dass Wasser im
Gemisch mit diesem Kohlenwasserstoff aus der Copolymerisation
abdestilliert wird.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein
aliphatischer oder cycloaliphatischer Kohlenwasserstoff mit 5
bis 12 C-Atomen oder ein aromatischer Kohlenwasserstoff mit 6
bis 12 C-Atomen oder deren Gemische eingesetzt werden.
- 15 3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekenn-
zeichnet, dass Pentan als Kohlenwasserstoff verwendet wird.
- 20 4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekenn-
zeichnet, dass gleichzeitig Tetrahydrofuran abdestilliert
wird.
- 25 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekenn-
zeichnet, dass das Gemisch aus Kohlenwasserstoff, Wasser und
gegebenenfalls Tetrahydrofuran bei 40 bis 120°C und einem
Druck von 150 mbar bis 2 bar destilliert werden.
- 30 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekenn-
zeichnet, dass der Kohlenwasserstoff oder das Kohlenwasser-
stoff/Tetrahydrofurangemisch nach Trocknung zurückgeführt
wird.
- 35 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekenn-
zeichnet, dass das Verfahren kontinuierlich oder diskontinu-
ierlich durchgeführt werden kann.
- 40 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekenn-
zeichnet, dass Neopentylglykol als alpha,omega-Diol verwendet
wird.

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 03/08406

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G65/26 C08G65/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 100 32 265 A (BASF AG) 17 January 2002 (2002-01-17) column 7, line 33 -column 8, line 25; claims 1,3,5	1
A	DE 100 32 264 A (BASF AG) 17 January 2002 (2002-01-17) column 11, line 15-51; claims 1-3	1

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 November 2003

Date of mailing of the international search report

04/12/2003

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Von Kuzenko, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 03/08406

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE 10032265	A	17-01-2002	DE	10032265 A1	17-01-2002
DE 10032264	A	17-01-2002	DE	10032264 A1	17-01-2002
			WO	0202670 A1	10-01-2002

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08G65/26 C08G65/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETERecherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 100 32 265 A (BASF AG) 17. Januar 2002 (2002-01-17) Spalte 7, Zeile 33 - Spalte 8, Zeile 25; Ansprüche 1,3,5	1
A	DE 100 32 264 A (BASF AG) 17. Januar 2002 (2002-01-17) Spalte 11, Zeile 15-51; Ansprüche 1-3	1

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"G" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. November 2003

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

04/12/2003

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Von Kuzenko, M

INTERNATIONAL RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 03/08406

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 10032265	A	17-01-2002	DE	10032265 A1	17-01-2002
DE 10032264	A	17-01-2002	DE	10032264 A1	17-01-2002
			WO	0202670 A1	10-01-2002